

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2006 年 6 月 1 日 (01.06.2006)

PCT

(10) 国際公開番号  
**WO 2006/057102 A1**

(51) 国際特許分類:  
C25D 1/00 (2006.01) B81C 1/00 (2006.01)  
C25D 3/66 (2006.01)

(74) 代理人: 中野 稔, 外 (NAKANO, Minoru et al.); 〒  
5540024 大阪府大阪市此花区島屋一丁目 1 番 3 号 住  
友電気工業株式会社内 Osaka (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/017590

(22) 国際出願日: 2005 年 9 月 26 日 (26.09.2005)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願 2004-339418  
2004 年 11 月 24 日 (24.11.2004) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 住友電  
気工業株式会社 (SUMITOMO ELECTRIC INDUS-  
TRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒5410041 大阪府大阪市中央区  
北浜四丁目 5 番 3 3 号 Osaka (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 新田 耕司 (NITTA,  
Koji). 宮崎 健史 (MIYAZAKI, Kenji). 稲澤 信二 (IN-  
AZAWA, Shinji).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が  
可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,  
BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,  
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,  
ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,  
LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ,  
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC,  
SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ,  
UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

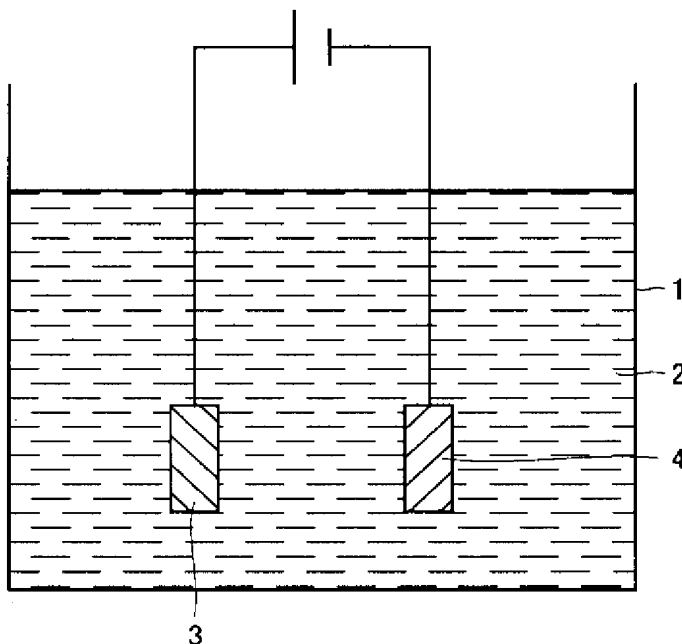
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可  
能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD,  
SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY,  
KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG,  
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,  
IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),  
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,  
MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

[続葉有]

(54) Title: STRUCTURE AND PROCESS FOR PRODUCING STRUCTURE

(54) 発明の名称: 構造体および構造体の製造方法



(57) Abstract: A structure which comprises tungsten as the main component and contains tungsten carbide, wherein the content of carbon is 0.1 mass% or higher based on the structure and the total content of cobalt, nickel, and iron is 3 mass% or lower based on the structure.

(57) 要約: タングステンを主成分として含有するとともにタングステンカーバイドを含有する構造体であって、炭素の含有量が前記構造体の 0.1 質量%以上であり、コバルト、ニッケルおよび鉄の含有量の合計が前記構造体の 3 質量%以下である構造体およびその構造体の製造方法である。

WO 2006/057102 A1



---

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 *PCT* ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

## 明 細 書

### 構造体および構造体の製造方法

### 技術分野

- [0001] 本発明は構造体およびその構造体の製造方法に関し、特に高硬度であって表面の平滑性に優れた構造体およびその構造体の製造方法に関する。

### 背景技術

- [0002] タングステンカーバイドは、その優れた機械特性（硬度、強度、靱性および耐磨耗性など）により機械部品や金型などの様々な構造体に用いられている。このようなタングステンカーバイドを含有する構造体は溶射または焼結などの方法により製造されているが、タングステンカーバイド自体の融点が高いため、いずれの方法においてもタングステンカーバイドの結晶粒を連結するためにコバルト、ニッケルまたは鉄などのバインダー金属を用いる必要がある。しかしながら、このような構造体（たとえば、マイクロドリルなど）においては、上記のバインダー金属の塊（プール）が基点となって構造体が破壊してしまうことがあった。
- [0003] また、機械部品などのコーティングにタングステンカーバイドを用いる場合には溶射を用いるのが一般的であるが、溶射によって機械部品の表面にコーティングされた皮膜（構造体）は多孔質であって機械強度が低いほか、耐食性も良好ではない。また、溶射のみで平滑な表面を有する皮膜（構造体）を得るのは困難である。また、MEMS (Micro Electro Mechanical Systems) などのマイクロメートルオーダーの形状を有する微細部品またはその微細部品のコーティングにタングステンカーバイドを利用する場合には、上記の溶射や焼結などの方法では十分な精度を得ることができない。

特許文献1:特開2004-124129号公報

### 発明の開示

### 発明が解決しようとする課題

- [0004] 本発明の目的は、高硬度であって表面の平滑性に優れた構造体およびその構造体の製造方法を提供することにある。

### 課題を解決するための手段

- [0005] 本発明は、タングステンを主成分として含有するとともにタングステンカーバイドを含有する構造体であって、炭素の含有量が構造体の0.1質量%以上であり、コバルト、ニッケルおよび鉄の含有量の合計が構造体の3質量%以下である構造体である。
- [0006] ここで、本発明の構造体のビッカース硬さは800以上であることが好ましい。
- [0007] また、本発明の構造体の密度は $10\text{g}/\text{cm}^3$ 以上であることが好ましい。
- [0008] また、本発明の構造体の表面粗さは $1\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。
- [0009] また、本発明の構造体を構成する結晶粒の平均結晶粒径は50nm以下であることが好ましい。
- [0010] また、本発明の構造体においては、コバルト、ニッケルおよび鉄からなる群から選択された少なくとも1種からなる $5\mu\text{m}$ 以上のプールの個数が構造体の表面 $100\text{mm}^2$ 当たり1個以下にすることができる。
- [0011] また、本発明の構造体はマイクロメートルオーダーの形状を有することができる。
- [0012] さらに、本発明は、上記のいずれかに記載の構造体を製造するための方法であって、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウムおよびバリウムの群から選択された少なくとも2種と、フッ素、塩素、臭素およびヨウ素の群から選択された少なくとも1種と、タングステんと、亜鉛と、有機化合物と、を含む溶融塩浴から構造体を析出させる工程を含む構造体の製造方法である。
- [0013] また、本発明の構造体の製造方法においては、溶融塩浴の温度が $300^\circ\text{C}$ 以下で構造体を析出させることが好ましい。
- [0014] また、本発明の構造体の製造方法において、有機化合物はポリエチレングリコールであり得る。

### 発明の効果

- [0015] 本発明によれば、高硬度であって表面の平滑性に優れた構造体およびその構造体の製造方法を提供することができる。

### 図面の簡単な説明

- [0016] [図1]図1は、本発明の構造体の製造に用いられる装置の一例を示した模式的な構成図である。

[図2(A)]図2(A)は、マイクロメートルオーダーの凹部形状を有する本発明の構造体を図解する模式的な断面図である。

[図2(B)]図2(B)は、マイクロメートルオーダーの凸部形状を有する本発明の構造体を図解する模式的な断面図である。

### 符号の説明

- [0017] 1 電解槽  
2 溶融塩浴  
3 陽極  
4 陰極  
5 構造体

### 発明を実施するための最良の形態

- [0018] 本発明はタングステンを主成分として含有するとともにタングステンカーバイドを含有する構造体であって、炭素の含有量が構造体の0.1質量%以上であり、コバルト、ニッケルおよび鉄の含有量の合計が構造体の3質量%以下である構造体である。なお、本発明において「主成分として含有」とは、本発明の構造体全体の50質量%以上含有されていることをいう。また、本発明において「炭素の含有量」とは、タングステンと化学結合してタングステンカーバイドを構成している炭素と、タングステンと化学結合していない単体の炭素と、の合計の含有量のことをいう。
- [0019] 本発明者は、コバルト、ニッケルおよび鉄などのバインダー金属を用いることなく、タングステンを主成分として含有するとともにタングステンカーバイドを含有する新規な構造体を製造できることを見い出した。このような本発明の構造体は微細な結晶粒が緻密に集合している多結晶体であって、タングステンと、タングステンと炭素とが化学結合したタングステンカーバイドと、を含有している。なお、本発明の構造体は、タングステンと化学結合していない炭素単体を含有していてもよい。
- [0020] 従来の溶射や焼結などの方法においては、タングステンカーバイドの結晶粒を連結するためにコバルト、ニッケルおよび鉄などのバインダー金属を用いることが必須であり、最終製品である構造体には必ずこれらのバインダー金属が構造体の5質量%以上含有されていた。しかしながら、本発明においてはバインダー金属を用いる必

要がないことから、バインダー金属の含有量を構造体の3質量%以下にすることができ、バインダー金属のプールを基点とした構造体の破壊を有効に抑制することができる。

[0021] このような本発明の構造体のビッカース硬さは800以上であることが好ましい。この場合には本発明の構造体の硬度がより向上したものとなる。本発明の構造体は微細な結晶粒が緻密に集合した構成となっているため、ビッカース硬さを800以上にすることができる。

[0022] また、本発明の構造体の密度は $10\text{g}/\text{cm}^3$ 以上であることが好ましい。この場合には本発明の構造体の硬度や表面の平滑性などの物性がさらに向上する傾向にある。溶射により得られたタングステンカーバイドを含有する従来の構造体は多孔質となることから $10\text{g}/\text{cm}^3$ のような密度を得ることはできないが、本発明の構造体においては微細な結晶粒が緻密に集合しているため密度を $10\text{g}/\text{cm}^3$ 以上にするすることができる。

[0023] また、本発明の構造体の表面粗さは $1\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。この場合には本発明の構造体の表面の平滑性が向上する傾向にある。溶射により得られたタングステンカーバイドを含有する従来の構造体の表面粗さは $1\mu\text{m}$ よりも大きく表面の平滑性が悪いが、本発明の構造体は微細な結晶粒が緻密に集合した多結晶体の構成をとっていることから構造体の表面粗さを $1\mu\text{m}$ 以下にすることができる。なお、本発明において表面粗さとは、算術平均粗さRa (JIS B0601-1994)のことをいう。

[0024] また、本発明の構造体を構成する結晶粒の平均結晶粒径は50nm以下であることが好ましい。この場合には本発明の構造体の構成がより緻密なものとなり、本発明の構造体の硬度や表面の平滑性などの物性が更に向上する傾向にある。ここで、本発明において「平均結晶粒径」は、本発明の構造体を構成する結晶粒1個の最長部の長さで最短部の長さの平均を1個の結晶粒の結晶粒径として、任意の100個の結晶粒の結晶粒径を平均したものである。

[0025] また、本発明の構造体においては、コバルト、ニッケルおよび鉄からなる群から選択された少なくとも1種のバインダー金属からなる $5\mu\text{m}$ 以上のプールの個数を本発明の構造体の表面 $100\text{mm}^2$ 当たり1個以下にすることができる。この場合には、上記の

バインダー金属のプールを基点とした構造体の破壊をより低減することができる傾向にある。従来の溶射や焼結などの方法においてはコバルト、ニッケルおよび鉄からなる群から選択された少なくとも1種のバインダー金属を用いる必要があるため、従来のタングステンカーバイドを含有する構造体においては、構造体の表面 $100\text{mm}^2$ 当たりを上記のバインダー金属からなる $5\mu\text{m}$ 以上のプールが1個よりも多く存在していたが、本発明においては上記のバインダー金属が用いられないため、これらのバインダー金属からなる $5\mu\text{m}$ 以上のプールの個数を1個以下にすることができる。

[0026] なお、本発明において、上記のバインダー金属のプールの個数は以下のようにして特定される。まず、本発明の構造体の任意の表面全体をEDX(エネルギー分散型X線分析装置)による元素マッピングにて解析し、コバルト、ニッケルおよび鉄からなる群から選択された少なくとも1種のバインダー金属を80質量%以上含む領域を判別できるように画像処理する。次に、この領域の最長部の長さ最短部の長さとの平均をプール径とし、構造体の表面全体においてこのプール径が $5\mu\text{m}$ 以上である領域の個数を数える。最後に、数えた領域の個数を構造体の表面の面積 $100\text{mm}^2$ 当たりの個数に換算することによって、上記のバインダー金属のプールの個数が特定される。

[0027] 以下に、本発明の構造体を製造する方法の一例について説明する。まず、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウムおよびバリウムの群から選択された少なくとも2種と、フッ素、塩素、臭素およびヨウ素の群から選択された少なくとも1種と、タングステンと、亜鉛と、有機化合物と、を含む熔融塩浴を作製する。この熔融塩浴は所定のアルカリ金属(リチウム、ナトリウム、カリウムまたはルビジウム)のハロゲン(フッ素、塩素、臭素またはヨウ素)化物および所定のアルカリ土類金属(ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウムまたはバリウム)のハロゲン(フッ素、塩素、臭素またはヨウ素)化物の群から選択された少なくとも2種と、塩化タングステンなどのタングステン化合物と、塩化亜鉛などの亜鉛化合物との混合物を熔融した熔融塩を作製した後に、たとえばポリエチレングリコールなどの有機化合物を添加して作製することができる。

[0028] なお、熔融塩浴中に含有され得るリチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、フッ素、塩素、臭

素、ヨウ素、タングステンまたは亜鉛の熔融塩浴中における形態は特に限定されず、熔融塩浴中においてたとえばイオンとして存在したり、錯体を構成した状態で存在していてもよい。また、これらの元素は、本発明の熔融塩浴を水に溶解させた試料についてたとえばICP (inductively coupled plasma) 発光分光分析を行なうことによって検出することができる。また、本発明の熔融塩浴に含有される有機化合物の存在は、熔融塩浴を水に溶解させた試料についてたとえばFT-IR (Fourier transform infrared spectroscopy; フーリエ変換赤外分光法)を行なうことによって検出することができる。

[0029] この熔融塩浴を図1の模式的構成図に示す電解槽1に収容する。そして、電解槽1中に収容された熔融塩浴2中に陽極3および陰極4を浸漬させた後に、陽極3と陰極4との間に電流を流して熔融塩浴2の電解を行なうことによって、熔融塩浴2中に含有されている金属を陰極4の表面上に析出させることができる。

[0030] このような本発明の熔融塩浴を用いた場合には熔融塩浴の温度が400℃以下という低温で電解が可能になる。それゆえ、導電性基板上にポリメチルメタクリレート(PMMA)などの樹脂にX線を照射することなどによって微細に形成されたレジストパターンを有する電鍍型を陰極として浸漬させた場合でも熔融塩浴の温度によるレジストパターンの変形を抑制することができる。それゆえ、この場合には、熔融塩浴の温度が400℃以下という低温で本発明の構造体を析出させることができる。なお、熔融塩中におけるポリエチレングリコールなどの有機化合物の分解をなるべく抑制する観点からは、熔融塩浴の温度が300℃以下で熔融塩浴の電解を行なうことが好ましい。

[0031] 本発明においては、上記の方法により、マイクロメートルオーダーの微細に形成されたレジストパターンを有する電鍍型を陰極として電解を行なうことが可能であるため、本発明の構造体はマイクロメートルオーダーの形状を有することができる。

[0032] ここで、本発明において「マイクロメートルオーダーの形状を有する」とは、たとえば図2(A)および図2(B)の模式的断面図に示すように、本発明の構造体5に凹部および／または凸部が形成されており、その凹部および／または凸部の幅のうち少なくとも1つの幅Dが1  $\mu$  m以上100  $\mu$  m以下であり、その1  $\mu$  m以上100  $\mu$  m以下の幅Dを有する凹部および／または凸部の高さが1  $\mu$  m以上1000  $\mu$  m以下であることをいう。



[0033] また、導電性基板としては、たとえば金属単体または合金からなる基板や、ガラスなどの非導電性の基材上に導電性の金属等をめっきした基板などを用いることができる。また、本発明の構造体は、たとえばコンタクトプローブ、マイクロコネクタ、マイクロリレー、各種センサ部品などの機械部品またはこれらの機械部品をコーティングする皮膜として用いられる。また、本発明の構造体は、たとえば可変コンデンサ、インダクタ、アレイ若しくはアンテナなどのRFMEMS (Radio Frequency Micro Electro Mechanical System)、光MEMS用部材、インクジェットヘッド、バイオセンサ内電極、パワーMEMS用部材(電極など)などの機械部品またはこれらの機械部品をコーティングする皮膜として用いられる。

### 実施例

[0034] (実施例1)

$\text{ZnCl}_2$  (塩化亜鉛)、 $\text{NaCl}$  (塩化ナトリウム)、 $\text{KCl}$  (塩化カリウム) および  $\text{KF}$  (フッ化カリウム) のそれぞれの粉末を  $200^\circ\text{C}$  の真空オーブン中で12時間乾燥させた。また、 $\text{WCl}_4$  (四塩化タングステン) の粉末は  $100^\circ\text{C}$  の真空オーブン中で12時間乾燥させた。そして、 $\text{ZnCl}_2$  と  $\text{NaCl}$  と  $\text{KCl}$  とがモル比で60:20:20となるように、 $\text{Ar}$  (アルゴン) 雰囲気下のグローブボックス内でこれらの粉末をそれぞれ秤量した後に、同じグローブボックス内にあるアルミナ坩堝中にこれらの粉末を収容した。

[0035] また、上記のアルミナ坩堝中に収容された  $\text{ZnCl}_2$  と  $\text{NaCl}$  と  $\text{KCl}$  との混合物100モルに対して、 $\text{KF}$  が4モル、 $\text{WCl}_4$  が0.54モルとなるように、上記のグローブボックス内で  $\text{KF}$  および  $\text{WCl}_4$  の粉末をそれぞれ秤量した後に、上記のアルミナ坩堝中にこれらの粉末を収容した。

[0036] そして、上記のグローブボックス内で  $\text{ZnCl}_2$ 、 $\text{NaCl}$ 、 $\text{KCl}$ 、 $\text{KF}$  および  $\text{WCl}_4$  が収容されたアルミナ坩堝を加熱してアルミナ坩堝中の粉末を熔融させることによって熔融塩を500g作製した。次に、モレキュラーシーブズにより24時間脱水を行なったポリエチレングリコール(重量平均分子量2000)を0.54モル( $\text{WCl}_4$  と同モル)だけ上記の熔融塩に添加して熔融塩浴を作製した。

[0037] そして、上記のグローブボックス内で、陰極として、鏡面研磨された、算術平均粗さ  $\text{Ra}$  (JIS B0601-1994) が10nm未満のニッケル板と、陽極として直径5mmのタン

グステン棒とをこの溶融塩浴中に浸漬させた。次いで、この溶融塩浴の温度を250℃に保持した状態で、ニッケル板1cm<sup>2</sup>当たり3mAの電流(電流密度3mA/cm<sup>2</sup>)が流れるように上記の電極間に電流を10時間流した。このような条件で定電流電解を行なうことにより、陰極であるニッケル板の表面上に構造体を析出させた。

[0038] その後、構造体が析出したニッケル板をグローブボックス内から大気中に取り出し、実施例1の構造体を得られた。なお、上記と同様の操作が複数回行なわれて実施例1の構造体は複数個得られた。

[0039] そして、実施例1の構造体の組成、表面粗さ、密度、ビッカース硬さ、表面100mm<sup>2</sup>当たりのバインダー金属(コバルト、ニッケルおよび鉄の少なくとも1種)のプール径5μm以上のプールの個数および平均結晶粒径についてそれぞれ評価を行なった。その評価結果を表1に示す。

[0040] なお、炭素(C)以外のタングステン(W)、亜鉛(Zn)、酸素(O)、コバルト(Co)、ニッケル(Ni)および鉄(Fe)などの成分の組成については、実施例1の構造体を酸に溶解した試料についてICP発光分光分析を行なうことにより評価した。また、実施例1の構造体中の炭素(C)の組成については、酸素気流中高周波加熱燃焼－赤外吸収法により評価した。

[0041] ここで、酸素気流中高周波加熱燃焼－赤外吸収法は、以下のようにして行なわれた。まず、酸素気流中においてアルミナ坩堝に実施例1の構造体を収容し、アルミナ坩堝を加熱することによって実施例1の構造体中の炭素と酸素気流中の酸素とを反応させて一酸化炭素および／または二酸化炭素を生成した。次に、このように生成した一酸化炭素および／または二酸化炭素を含む雰囲気中に赤外線を照射した。最後に、この雰囲気中の一酸化炭素および／または二酸化炭素が吸収することによって生じた赤外線の減衰量を調査することによって実施例1の構造体中の炭素の含有率(質量%)を測定した。

[0042] また、実施例1の構造体の表面粗さの評価は、レーザ顕微鏡(キーエンス社製の型番「VK-8500」)を用いて行なった。表1に示す表面粗さの数値が低いほど、より平滑な表面を有していることを示している。なお、表1に示す表面粗さは、算術平均粗さRa(JIS B0601-1994)である。

- [0043] また、実施例1の構造体の密度の評価は、FIB(集束イオンビーム)装置を用いて、この構造体の中心近傍を3mm×3mmの矩形状にニッケル板ごと切り取った後に、切り取られたサンプル中の構造体の密度を算出することにより行なった。なお、この構造体の密度は以下のようにして算出した。まず、FIB装置を用いて、上記のサンプル中の構造体の厚みを測定した。そして、構造体の表面の面積(3mm×3mm)と測定された厚みとを掛け算することにより構造体の体積を算出した。他方、予め測定されたニッケル板全体の質量から、切り取られたニッケル板に相当する部分の質量を算出した。そして、上記のサンプル全体の質量を測定し、測定されたサンプル全体の質量から上記の切り取られたニッケル板に相当する部分の質量を引くことによって構造体の質量を算出した。最後に、構造体の質量を構造体の体積で割ることによって、構造体の密度を算出した。
- [0044] また、実施例1の構造体のビッカース硬さについては、ナノインテンダーを用いて測定した。
- [0045] また、実施例1の構造体の表面におけるコバルト、ニッケルおよび鉄からなる群から選択された少なくとも1種のバインダー金属からなるプール径5 $\mu$ m以上のプールの個数は、実施例1の構造体の表面全体をEDXによる元素マッピングにて解析し、バインダー金属を80質量%以上含む領域を判別できるように画像処理した後にプール径が5 $\mu$ m以上である領域の個数を数え、数えた領域の個数を実施例1の構造体の表面の面積100mm<sup>2</sup>当たりの個数に換算して算出した。
- [0046] また、実施例1の構造体の平均結晶粒径は、TEM(透過型電子顕微鏡)の暗視野像より画像を解析して測定した。
- [0047] また、ESCA(X線光電子分光法)により、実施例1の構造体の表面から得られるピークのケミカルシフトを調査した。その結果、実施例1の構造体中の炭素がタングステンと化学結合したタングステンカーバイドの状態で含有されていることが確認された。
- [0048] なお、上記の実施例1の構造体の評価は、得られた複数個の実施例1の構造体を利用して行なわれた。
- [0049] (実施例2)
- ポリエチレングリコールに代えてジエチレングリコールモノメチルエーテルを添加し

たこと以外は実施例1と同様にして実施例2の構造体を複数個得た。そして、実施例2の構造体の組成、表面粗さ、密度、ビッカース硬さ、表面100mm<sup>2</sup>当たりのバインダー金属(コバルト、ニッケルおよび鉄の少なくとも1種)のプール径5  $\mu$  m以上のプールの個数および平均結晶粒径についてそれぞれ実施例1と同様の方法で評価を行なった。その評価結果を表1に示す。

[0050] また、実施例2の構造体についてもESCA(X線光電子分光法)により調査した結果、実施例2の構造体中の炭素はタングステンカーバイドの状態で含有されていることが確認された。

[0051] (比較例1)

ポリエチレングリコールを添加しなかったこと以外は実施例1と同様にして比較例1の構造体を複数個得た。そして、比較例1の構造体の組成、表面粗さ、密度、ビッカース硬さ、表面100mm<sup>2</sup>当たりのバインダー金属(コバルト、ニッケルおよび鉄の少なくとも1種)のプール径5  $\mu$  m以上のプールの個数および平均結晶粒径についてそれぞれ実施例1と同様の方法で評価を行なった。その評価結果を表1に示す。

[0052] (比較例2)

造粒焼結法によりタングステンカーバイド(WC)を90質量%およびコバルトを10質量%含有する溶射用粉末を作製した。そして、実施例1で用いられたものと同様のニッケル板の表面に、この溶射用粉末を用いて高速フレイム溶射法により溶射を行ない、ニッケル板の表面に厚さ10  $\mu$  mの皮膜(比較例2の構造体)を形成した。そして、比較例2の構造体の組成、表面粗さ、密度、ビッカース硬さ、表面100mm<sup>2</sup>当たりのバインダー金属(コバルト、ニッケルおよび鉄の少なくとも1種)のプール径5  $\mu$  m以上のプールの個数および平均結晶粒径についてそれぞれ、実施例1と同様の方法で評価を行なった。その評価結果を表1に示す。なお、比較例2の構造体も複数個形成された。

[0053] [表1]

	組成 (質量%)							表面粗さ ( $\mu\text{m}$ )	密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	ビッカース 硬さ (HV)	パール 個数 (個)	平均結晶 粒径 (nm)
	W	Zn	O	C	Ni	Co	Fe	その他				
実施例 1	95.1	0.1	3.0	0.8	0.0	0.0	0.0	1.0	17.0	1020	0	12
実施例 2	94.8	0.6	2.0	1.1	0.0	0.0	0.0	1.5	16.9	1100	0	9
比較例 1	95.0	0.2	3.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.8	17.9	700	0	23
比較例 2	80.9	0.0	2.1	5.3	0.6	9.6	0.2	1.3	12.3	920	26	250

[0054] 表1に示すように、実施例1および実施例2の構造体の表面は、比較例1および比較例2の構造体の表面よりも平滑であることが確認された。また、実施例1および実施例2の構造体のビッカース硬さは、比較例1および比較例2の構造体のビッカース硬

さよりも大きいことが確認された。

[0055] (実施例3)

直径3インチの円板状のシリコン基板の表面上に $0.3\mu\text{m}$ の厚さでチタンのスパッタリングを行ないチタン層を形成した。そして、このチタン層上にPMMAからなる幅 $1\text{cm}\times$ 長さ $1\text{cm}\times$ 厚さ $30\mu\text{m}$ のフォトレジストを塗布した。次いで、このフォトレジストの一部にSR光(シンクロトン放射光)を照射し、SR光が照射された部分のフォトレジストを選択的に除去することによって、チタン層上にライン/スペースが $50\mu\text{m}/50\mu\text{m}$ の縞状のレジストパターンを形成した。

[0056] そして、Ar雰囲気下のグローブボックス内で、上記のレジストパターン形成後のシリコン基板を陰極として、タングステン棒を陽極として、実施例1で用いられた熔融塩浴と同様に作製された熔融塩浴 $1000\text{g}$ 中に浸漬させた。次いで、この熔融塩浴を $250^{\circ}\text{C}$ に保持した状態でこれらの電極間にシリコン基板上のチタン層 $1\text{cm}^2$ 当たり $3\text{mA}$ の電流(電流密度 $3\text{mA}/\text{cm}^2$ )を60時間流して定電流電解を行なうことによって、チタン層上に実施例3の構造体を析出させた。

[0057] 定電流電解の終了後、グローブボックスからシリコン基板を取り出した。そして、シリコン基板を水洗することにより、シリコン基板に付着した塩を除去した。続いて、シリコン基板を乾燥させた後、 $\text{CF}_4$ (四フッ化炭素)と $\text{O}_2$ (酸素)との混合ガスを用いたプラズマアッシングを行なうことによって、チタン層上のフォトレジストを除去した。最後に、チタン層上の実施例3の構造体を機械的に剥離することによって、マイクロメートルオーダーの形状を有する、実施例3の構造体を得ることができた。なお、実施例3の構造体の組成を実施例1と同様にして評価したところ、実施例3の構造体の組成は表1に示す実施例1の構造体の組成と同一であった。

[0058] 今回開示された実施の形態および実施例はすべての点で例示であって制限的なものではないと考えられるべきである。本発明の範囲は上記した説明ではなくて特許請求の範囲によって示され、特許請求の範囲と均等の意味および範囲内でのすべての変更が含まれることが意図される。

産業上の利用可能性

[0059] 本発明は、機械部品および機械部品にコーティングされる皮膜などの製造に好適

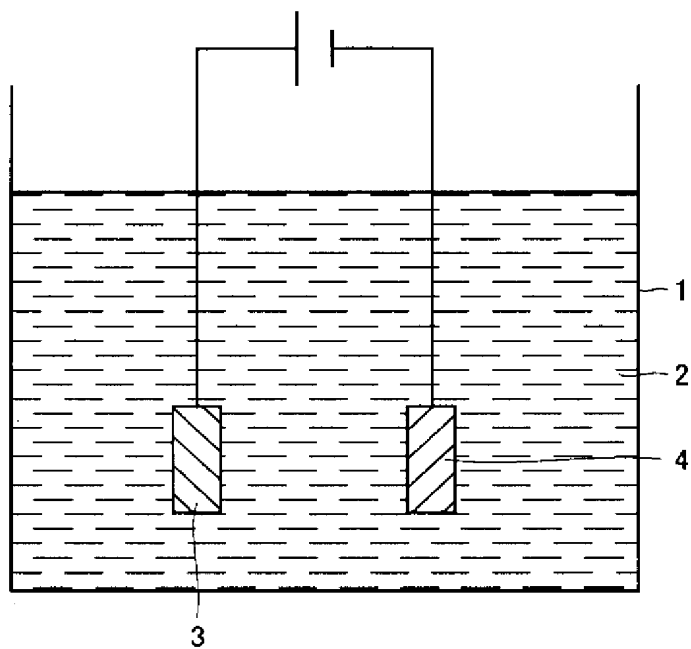
に利用される。

## 請求の範囲

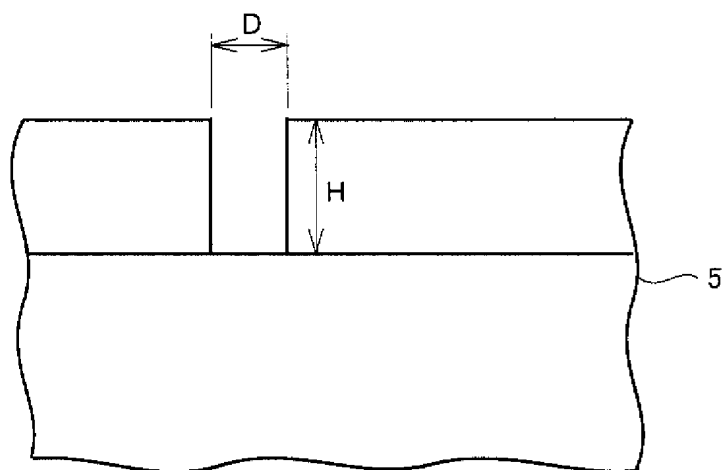
- [1] タングステンを主成分として含有するとともにタングステンカーバイドを含有する構造体であって、炭素の含有量が前記構造体の0.1質量%以上であり、コバルト、ニッケルおよび鉄の含有量の合計が前記構造体の3質量%以下である、構造体。
- [2] ビッカース硬さが800以上であることを特徴とする、請求項1に記載の構造体。
- [3] 密度が $10\text{g}/\text{cm}^3$ 以上であることを特徴とする、請求項1または2に記載の構造体。
- [4] 表面粗さが $1\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする、請求項1から3のいずれかに記載の構造体。
- [5] 平均結晶粒径が50nm以下であることを特徴とする、請求項1から4のいずれかに記載の構造体。
- [6] コバルト、ニッケルおよび鉄からなる群から選択された少なくとも1種からなる $5\mu\text{m}$ 以上のプールの個数が前記構造体の表面 $100\text{mm}^2$ 当たり1個以下であることを特徴とする、請求項1から5のいずれかに記載の構造体。
- [7] マイクロメートルオーダーの形状を有することを特徴とする、請求項1から6のいずれかに記載の構造体。
- [8] 請求項1から7のいずれかに記載の構造体を製造するための方法であって、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウムおよびバリウムの群から選択された少なくとも2種と、フッ素、塩素、臭素およびヨウ素の群から選択された少なくとも1種と、タングステンと、亜鉛と、有機化合物と、を含む溶融塩浴から前記構造体を析出させる工程を含む、構造体の製造方法。
- [9] 前記溶融塩浴の温度が $300^\circ\text{C}$ 以下で前記構造体を析出させることを特徴とする、請求項8に記載の構造体の製造方法。
- [10] 前記有機化合物がポリエチレングリコールであることを特徴とする、請求項8または9に記載の構造体の製造方法。



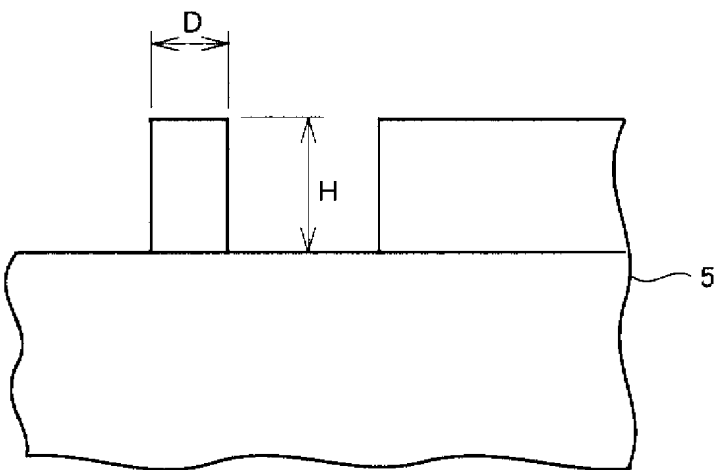
[図1]



[図2(A)]



[図2(B)]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/017590

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

**C25D1/00**(2006.01) , **C25D3/66**(2006.01) , **B81C1/00**(2006.01)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

**C25D1/00**(2006.01) - **C25D7/12**(2006.01) , **C23C4/00**(2006.01) - **C23C6/00**(2006.01) , **B81C1/00**(2006.01)

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

Science Direct, Science Citation Index Expanded(Web of Science)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 07-316817 A (Kyocera Corp.) , 05 December, 1995 (05.12.95) , Par. Nos. [0006] to [0021] (Family: none)	1-7
A	JP 2004-084059 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.) , 18 March, 2004 (18.03.04) , Par. Nos. [0007] to [0056] (Family: none)	7-10
A	TAKENISHI, H. and KATAGIRI, A. Effect of Oxide Ion on the Electrodeposition of Tungsten in the ZnCl <sub>2</sub> -NaCl (60-40mol%) Melt. Electrochemistry, 1999, Vol.67, No.6, pages 669 to 676	8-10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
12 December, 2005 (12.12.05)

Date of mailing of the international search report  
27 December, 2005 (27.12.05)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2005/017590

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-213484 A (Nippon Steel Corp.), 30 July, 2003 (30.07.03), Par. Nos. [0005] to [0007] (Family: none)	8-10

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/017590

The subject matter of claims 8 and 9 involves processes for producing the structure which employ a molten salt bath containing any of all organic compounds. However, the molten salt bath disclosed in the meaning of Article 5 of the PCT is limited to one containing polyethylene glycol as an organic compound. The claims hence lack a support in the meaning of Article 6 of the PCT.

Therefore, a search was made only for the range which is supported by and disclosed in the description, i.e., the case where a molten salt bath containing polyethylene glycol as an organic compound is used.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. **C25D1/00** (2006.01), **C25D3/66** (2006.01), **B81C1/00** (2006.01)

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. **C25D1/00** (2006.01) - **C25D7/12** (2006.01), **C23C4/00** (2006.01) - **C23C6/00** (2006.01), **B81C1/00** (2006.01)

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

Science Direct, Science Citation Index Expanded (Web of Science)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 07-316817 A (京セラ株式会社) 1995. 12. 05, 段落【0006】 - 【0021】 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2004-084059 A (住友電気工業株式会社) 2004. 03. 18, 段落【0007】 - 【0056】 (ファミリーなし)	7-10
A	TAKENISHI, H. and KATAGIRI, A. Effect of Oxide Ion on the Electrodeposition of Tungsten in the ZnCl <sub>2</sub> -NaCl (60-40mol%) Melt. Electrochemistry, 1999. Vol. 67, No. 6, pages 669-676	8-10

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

12. 12. 2005

国際調査報告の発送日

27. 12. 2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

酒井 英夫

電話番号 03-3581-1101 内線 3425

4 E

3548

## C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2003-213484 A (新日本製鐵株式会社) 2003. 07. 30, 段落【0005】－【0007】 (ファミリーなし)	8-10

請求の範囲 8 及び 9 に係る発明は、構造体の製造において、熔融塩浴に、あらゆる有機化合物を添加して用いる場合を包含するものであるが、PCT 第 5 条の意味において開示されているのは、有機化合物として、ポリエチレングリコールを含有する熔融塩浴のみであり、PCT 第 6 条の意味での裏付けを欠いている。

よって、調査は、明細書に裏付けられ、開示されている範囲、すなわち、有機化合物としてポリエチレングリコールを含有する熔融塩浴を使用する場合についてのみ行った。